

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11 Veröffentlichungsnummer:

0 174 479
A2

DS

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 85109568.7

51 Int. Cl.⁴: C 08 F 8/28

22 Anmeldetag: 30.07.85

30 Priorität: 10.08.84 DE 3429440

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.03.86 Patentblatt 86/12

84 Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT SE

71 Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

72 Erfinder: Hermann, Hans Dieter, Dr.
Am Dachsbau 7
D-6232 Bad Soden am Taunus(DE)

72 Erfinder: Hutten, Ulrich, Martin, Dr.
Philipp-Kremer-Strasse 35
D-6233 Kelkheim (Taunus)(DE)

72 Erfinder: Fabian, Klaus
Drosselweg 11
D-6239 Krißfel(DE)

54 Polyvinylbutyral mit reduzierter Klebrigkeit und verbesserter Reißfestigkeit.

57 Polyvinylbutyral mit reduzierter Klebrigkeit und verbesserter Reißfestigkeit, hergestellt durch Acetalisierung von assoziationsfähigem Polyvinylalkohol in assoziiertem Zustand mit n-Butyraldehyd in wäßriger Phase in Gegenwart eines sauren Katalysators Verfahren zu seiner Herstellung aus höher verseiftem, assoziierten Polyvinylalkohol mit einem Gehalt an Vinylacetateinheiten von weniger als 1 Gew.-%, wobei man die Acetalisierung bevorzugt bei Temperaturen unterhalb von 20 °C beginnt und die Temperatur im Verlauf der Reaktion auf über 40 °C steigert. Verwendung zur Herstellung von weichmacherhaltigen thermoplastischen Polyvinylbutyralfolien und deren Einsatz als Verbundschicht in Glasverbunden

EP 0 174 479 A2

Best Available Copy

AL

Polyvinylbutyral mit reduzierter Klebrigkeit und verbesserter
Reißfestigkeit

Die Erfindung betrifft Polyvinylbutyral mit reduzierter Klebrigkeit und verbesserter Reißfestigkeit, Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung zur Herstellung von weichmacherhaltigen thermoplastischen Formmassen, insbesondere von
5 hochfesten Folien, die sich hervorragend als verbindende Zwischenschicht bei der Herstellung von Verbundglas eignen.

Es ist bekannt, daß man Polyvinylbutyral unter Weichmacherezusatz zu Folien verarbeiten kann, welche als Zwischen-
10 schicht in Verbundglas verwendet werden können. Eine der Methoden, dafür geeignetes Polyvinylbutyral herzustellen, besteht z.B. in der Umsetzung einer wässrigen Polyvinylalkohollösung mit n-Butyraldehyd in Gegenwart einer starken Säure.

15 In der EP-PS 0000699 ist ein Verfahren beschrieben, bei dem sich an die übliche Herstellungsmethode von Polyvinylbutyral eine Nachbehandlungsphase bei 50 bis 70°C in Gegenwart einer emulgierend wirkenden organischen Sulfonsäure anschließt. Aus
20 einem solchermaßen nachbehandelten Polyvinylbutyral können unter Zusatz eines Weichmachers Folien hergestellt werden, die eine höhere Festigkeit, eine höhere Viskosität und eine verringerte Klebrigkeit aufweisen.

25 Es hat in der Folgezeit nicht an Versuchen gefehlt, die vorteilhaften Eigenschaften dieser in der vorbeschriebenen Weise nachbehandelten Polyvinylbutyralpolymerisate auf andere Weise zu erreichen. Dabei war einer der Gründe für die Suche nach einem verbesserten Verfahren die zwar technisch beherrschbare,
30 jedoch korrosive Wirkung durch die Sulfonsäurekomponente.

So wurde z.B. vorgeschlagen, die emulgierend wirkende organische Sulfonsäure bzw. deren Salze durch wasserlösliche Salze der Perchlorsäure, Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Salpeter-

säure oder Thiocyanssäure zu ersetzen. Diese Salze sind aber wesentlich weniger wirksam als die genannten organischen Sulfonate. Sie müssen daher in erheblich höherer Konzentration eingesetzt werden, was zu Schwierigkeiten bei der Auf-
5 arbeitung der Polymerisate führt, die Korrosionsprobleme bei deren Herstellung noch verstärkt und zudem weniger wirtschaftlich ist.

Alle Verfahren haben miteinander gemeinsam, daß die Nachbe-
10 handlung zu einer Verstärkung der zwischenmolekularen Kräfte zwischen den Polymerisatmolekülen führt.

Die Zunahme der Wasserstoffbrückenbindungen kann beispielsweise an einer Verbreiterung der OH-Bande im Infrarotspek-
15 trum erkannt werden.

Aus den aus dem Stand der Technik bekannt gewordenen Nachteilen bei der Herstellung verbesserter Polyvinylbutyrale ergibt sich, daß unvermindert ein erheblicher Bedarf besteht,
20 eine Erhöhung der zwischenmolekularen Kräfte in Polyvinylbutyral durch einfachere Methoden zu erreichen.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß man unter Überwindung der bekannten Schwierigkeiten und Nachteile
25 Polyvinylbutyral mit erheblich verbesserten Eigenschaften dadurch erhalten kann, daß man in wäßriger Phase assoziationsfähigen Polyvinylalkohol in assoziiertem Zustand acetalisiert.

30 Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Polyvinylbutyral mit reduzierter Klebrigkeit und verbesserter Reißfestigkeit durch Acetalisierung von Polyvinylalkohol mit n-Butyraldehyd in wäßriger Phase in Gegenwart eines sauren Katalysators, dadurch gekennzeichnet,
35 daß man assoziationsfähigen Polyvinylalkohol in assoziiertem Zustand acetalisiert.

Erfindungsgemäß können beliebige Polyvinylalkohole als Ausgangskomponenten verwendet werden, die in wäßriger Lösung Assoziate bilden können. Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung besteht darin, daß man die Assoziationsfähigkeit von Polyvinylalkohol durch Verminderung seines Gehalts an Acetylgruppen entsprechend erhöhen kann.

Das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren zeichnet sich gegenüber bekannten Polyvinylbutyral-Herstellungsverfahren u.a. dadurch aus, daß es unter milderer Reaktionsbedingungen durchgeführt werden kann, wie z.B. kürzeren Reaktionszeiten, niedrigeren Temperaturen und/oder niedrigeren Konzentrationen an emulgierend wirkender organischer Sulfonsäure, oder auch völlige Abwesenheit solcher Sulfonsäuren oder Zusätze an Salzen. Gegenüber Polyvinylbutyral, das aus nicht assoziiertem Polyvinylalkohol hergestellt wurde, besitzt erfindungsgemäß hergestelltes Polyvinylbutyral höhere zwischenmolekulare Kräfte. Weichgemachte Folien aus dem erfindungsgemäß hergestellten Polymerisat fließen bei Temperaturen unter 100°C weniger gut, sind fester und weniger klebrig als vergleichsweise aus nicht assoziiertem Polyvinylalkohol hergestellte weichgemachte Polyvinylbutyrale.

Überraschend ist ferner die ausgezeichnete optische Klarheit von weichgemachten erfindungsgemäß hergestellten Polyvinylbutyralfolien. Demgegenüber wird in der Literatur darauf hingewiesen, daß bei der Herstellung von Polyvinylbutyral in wäßriger Phase eine Assoziation des Polyvinylalkohols, die beispielsweise bei zu niedrigeren Acetalisierungstemperaturen eintreten kann, vermieden werden muß, da sich das resultierende Polyvinylbutyral sonst nicht mehr klar in üblichen Lösungsmitteln, zu denen auch Weichmacher gezählt werden können, löst (vgl. Piastro u.a. Soviet Plastics 1970, Heft 2, Seite 7). Im Gegensatz zu dieser literaturbekannten Feststellung resultieren bei der Verarbeitung von erfindungs-

gemäß hergestellten Polyvinylbutyralen mit den üblichen Weichmachern klare Folien.

Bei der erfindungsgemäßen Herstellung von Polyvinylbutyral
5 ist es wichtig, daß der umzusetzende Polyvinylalkohol in
wäßriger Lösung in assoziierter Form vorliegt, bevor die
Reaktion mit n-Butyraldehyd einsetzt. Wie schon erwähnt,
können beliebige Polyvinylalkohole als Ausgangskompo-
nenten verwendet werden, sofern sie in wäßriger Lösung Asso-
10 ziate bilden können. Eine weitere Bedingung besteht darin,
daß die wäßrigen Lösungen des assoziierten Polyvinylalkohols
unter Acetalisierungsbedingungen noch fließfähig sind. Ob
ein erfindungsgemäß einzusetzendes Assoziat vorliegt, läßt
sich leicht daran erkennen, daß die wäßrige Polyvinylal-
15 kohollösung nach Erwärmen auf eine Temperatur von 90 bis
100 °C und Abkühlen auf Zimmertemperatur beim anschließen-
den Stehen einen Viskositätsanstieg zeigt.

Bei Polyvinylalkoholen mit Gehalten von weniger als 1 Gew.-
20 %, vorzugsweise weniger als 0,5 Gew.-%, an Vinylacetatein-
heiten kann eine Assoziation - erkennbar am Viskositätsan-
stieg der Lösung beim Stehenlassen bei niedriger Tempera-
tur - relativ einfach erreicht werden, indem man z.B. die
Lösung vor der Acetalisierung bis zu mehreren Tagen bei
25 niedriger Temperatur lagert. Durch Abkühlen auf tiefe Tem-
peraturen bis zu -5°C wird die Assoziation beschleunigt.
Vorteilhaft ist es ferner, die Assoziation eines handelsüb-
lichen Polyvinylalkohols, der mehr als 1 Gew.-% und vor-
zugsweise weniger als 5 Gew.-% an Vinylacetateinheiten ent-
30 hält und der bei Zimmertemperatur in wäßriger Lösung nicht
oder nur wenig assoziiert, durch vollständige oder teilwei-
se Verseifung seiner noch vorhandenen Acetylgruppen zu be-
schleunigen. Der resultierende verseifte Polyvinylalkohol
soll dabei weniger als 1 Gew.-%, vorzugsweise weniger als
35 0,5 Gew.-%, restliche Vinylacetateinheiten enthalten. Die
Verseifung läßt sich leicht durch Zugabe stöchiometrischer
Mengen an Alkali, beispielsweise wäßrige Natronlauge

oder Kalilauge, zur wäßrigen Lösung des Polyvinylalkohols, vorzugsweise unter Rühren bei erhöhten Temperaturen zwischen 30 und 100°C, vorzugsweise 50 bis 95°C, erreichen (vgl. z.B. DE-OS 2039467). Je nach dem endgültigen Restacetylgehalt kann die Assoziation des Polyvinylalkohols in kurzer oder auch sehr kurzer Zeit erfolgen. Bei praktisch 100%-ig verseiftem Polyvinylalkohol kann eine Assoziation bei niedriger Temperatur z.B. nach 5 bis 10 Min. erfolgt sein. Ein Lagern der Lösung länger als 24 Stunden ist meist nicht erforderlich. Die Temperatur, bei der die Assoziation eintritt, liegt vorzugsweise unterhalb von 40°C, insbesondere zwischen 15 und 20°C. Die Assoziationsdauer beträgt vorzugsweise mindestens 10 Minuten und kann bis zu 24 Stunden betragen. Gegebenenfalls genügt es in manchen Fällen auch, wenn nur ein Teil des Polyvinylalkohols, vorzugsweise mindestens 20 Gew.-% der Gesamtmenge, auf die obengenannte Weise nachverseift wird.

Der assoziierte Polyvinylalkohol wird anschließend in wäßriger Phase nach bekannten Methoden mit n-Butyraldehyd umgesetzt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Polyvinylbutyral mit reduzierter Klebrigkeit und verbesserter Reißfestigkeit durch Acetalisierung von Polyvinylalkohol mit n-Butyraldehyd in wäßriger Phase in Gegenwart eines sauren Katalysators, dadurch gekennzeichnet, daß man Polyvinylalkohol mit mehr als 1 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-%, Vinylacetateinheiten in wäßriger Lösung unter Alkalizusatz bis zu einem Gehalt von weniger als 1 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 0,5 Gew.-%, Vinylacetateinheiten verseift und den verseiften Polyvinylalkohol in der wäßrigen Lösung in assoziiertem Zustand acetalisiert.

Wie bereits erwähnt, kann die Herstellung erfindungsgemäßer Polyvinylbutyralpolymerisate in wäßriger Phase nach bekannt-

- ten Methoden erfolgen. Die Umsetzung mit n-Butyraldehyd wird in Gegenwart starker, vorzugsweise anorganischer Säuren, wie z.B. Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure in einer Konzentration von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die wäßrige Phase, durchgeführt. Bevorzugt ist eine Methode, bei der die Acetalisierung unterhalb von 20°C, vorzugsweise bei 0 bis 15°C, begonnen und die Temperatur im Verlauf der Reaktion auf über 40°C gesteigert wird.
- 10 Gegebenenfalls vorteilhafterweise können zusätzlich zur Mineralsäure beliebige Emulgatoren anwesend sein, insbesondere eine emulgierend wirkende organische Sulfonsäure oder deren Salze. Ferner können auch andere Salze, wie Alkalichloride, -bromide, -nitrate, -perchlorate oder -acetate zugesetzt werden.
- 15 Die Anwesenheit dieser Zusätze kann insbesondere dann vorteilhaft sein, wenn sich an die eigentliche Herstellung des Polymerisats eine Nachbehandlungsphase von 0,5 bis 10 Stunden, vorzugsweise 1 bis 7 Stunden, bei 50°C bis 70°C anschließt. Die Konzentration der Zusätze kann, entsprechend ihrer unterschiedlichen Wirksamkeit, vorzugsweise zwischen 0,01 und 20 Gew.-%, bezogen auf Polyvinylbutyral, liegen.
- 20 Besonders vorteilhaft ist die Verwendung bis zu 1 Gew.-%, insbesondere von 0,01 bis 0,5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 0,4 Gew.-%, einer emulgierend wirkenden organischen Sulfonsäure mit z.B. 8 bis 30 C-Atomen oder ihrer Salze.
- 25

Für die Herstellung von Polyvinylbutyral sind prinzipiell Polyvinylalkohole mit niederen bis hohen Molekulargewichten geeignet. Für die Herstellung von Verbundfolien werden jedoch Polyvinylbutyrale benötigt, die eine Viskosität (gemessen nach DIN 53015 an einer 5 gew.-%igen Lösung in Ethanol bei 23°C) von 10 bis 200 mPa·s, vorzugsweise von 50 bis 100 mPa·s, aufweisen. Die Einstellung dieser Viskosität erfolgt durch Auswahl entsprechender Polyvinylalkohole.

30

35 Das resultierende Polyvinylbutyral kann einen Restgehalt an

Vinylalkoholeinheiten von 14 bis 28 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 24 Gew.-%, haben. Die Einstellung dieses Vinylalkoholgehalts kann durch Variation der bei der Acetalisierung eingesetzten Butyraldehydmenge erfolgen.

5

Nach Abtrennung des Polyvinylbutyrals aus der wässrigen Phase wird das Polymerisat wie üblich neutral gewaschen, vorzugsweise nach bekannten Methoden mit einer geringen Menge an Alkali versetzt und getrocknet. Auch die Verarbeitung des Polyvinylbutyrals zu weichmacherhaltigen Verbundfolien erfolgt nach bekannten Methoden zusammen mit einem Weichmacher.

Die Menge des bei der Verbundfolienherstellung zuzusetzenden Weichmachers beträgt im allgemeinen 20 bis 50 Gewichtsteile auf 100 Gewichtsteile Polyvinylbutyral. Als Weichmacher dienen die üblicherweise verwendeten Verbindungen, z.B. Ester von mehrwertigen Alkoholen oder von mehrwertigen Säuren. Beispielsweise sind Ester des Triethylenglykols mit aliphatischen Carbonsäuren mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie insbesondere 2-Äthylbuttersäure, Glycerinmonooleat, Dibutylsebacat, Di(8-butoxymethyl)-adipat, Dioctylphthalat und Tricresylphosphat, geeignet. Diese Weichmacher können einzeln oder in Gemischen verwendet werden.

25 Ferner können Substanzen zugesetzt werden, die die Mischung gegen Abbau stabilisieren, z.B. geringe Mengen an Alkali oder an alkalisch reagierenden Salzen, ferner Oxidationsstabilisatoren wie die in 2-, 4-, und/oder 6-Stellung substituierten Phenole, Bisphenole oder Terpenphenole.

30

Schließlich können die Mischungen noch Zusätze enthalten, die die Haftung der Folien aneinander oder an Glas beeinflussen, z.B. Salze von Carbonsäuren, Fluoride, Lecithin oder Alkylenharnstoffe.

35

Sowohl die genannten Stabilisatoren als auch die Zusätze zum

- Beeinflussen der Haftung können üblicherweise in Mengen von 0,001 bis 1 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmischung, zugesetzt werden. Polyvinylbutyral, Weichmacher und gegebenenfalls Zusätze können in bekannter Weise durch Zusammenrühren und gegebenenfalls Stehenlassen der Mischung oder durch Verkneten oder Verwalzen bei erhöhter Temperatur oder auch unmittelbar bei der Verarbeitung auf dem Kalandr oder im Extruder gemischt werden.
- 10 Die Herstellung von Glasverbunden aus Verbundfolien, die erfindungsgemäß hergestelltes Polyvinylbutyral enthalten, kann nach den üblichen Methoden, beispielsweise durch Verpressen zwischen zwei Glasscheiben bei 120 bis 160°C und 5 bis 20 bar erfolgen.
- 15 Erfindungsgemäß aus assoziiertem Polyvinylalkohol hergestelltes Polyvinylbutyral ist an sich neu. Seine überraschend vorteilhaften Eigenschaften, wie z.B. seine reduzierte Klebrigkeit, seine verbesserte Reißfestigkeit und seine verminderte Fließfähigkeit, können u.a. möglicherweise damit erklärt werden, daß in den assoziationsfähigen Polyvinylalkoholmolekülen z. B. Blöcke von syndiotaktischen Polyvinylalkoholsequenzen vorhanden sind, die mit gleichartigen Sequenzen benachbarter Polyvinylalkoholmoleküle unter Bildung fester Wasserstoffbrückenbindungen assoziieren können. Während der Acetalisierungsreaktion des Polyvinylalkohols im assoziierten Zustand in wäßriger Phase bleiben überraschenderweise die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den genannten Polyvinylalkoholsequenzen offensichtlich, und zwar gegebenenfalls bis zu
- 25 Temperaturen von maximal 50 bis 70°C, erhalten und bewirken in dem resultierenden Polyvinylbutyral eine dauerhafte partielle physikalische Vernetzung.
- 30 Weitere Gegenstände der Erfindung sind die Verwendung von
- 35 weichmacherhaltigem erfindungsgemäßem Polyvinylbutyral in Form von thermoplastischen Folien zur Herstellung von Glasverbunden, sowie Glasverbunde, welche die letztere Folie als

Verbundschicht enthalten.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

5

Beispiel 1

a) (Vergleich)

1000 Gewichtsteile einer 10 gew.-%igen wäßrigen Polyvinylalkohollösung (Polymerisationsgrad P_n ca. 1400, Vinylacetateinheiten 2,2 Gew.-%, bezogen auf das Polymerisat), die zuvor 1 Stunde auf 15°C gehalten worden war, werden mit 65 Gewichtsteilen konzentrierter Salzsäure vermischt und das Gemisch bei 15°C mit n-Butyraldehyd umgesetzt. Dazu werden 58 Gewichtsteile n-Butyraldehyd kontinuierlich im Verlauf von 30 Minuten zugegeben. Das entstehende Polyvinylbutyral fällt dabei feinteilig aus. 30 Minuten nach Beendigung der Aldehydzugabe wird das Reaktionsgemisch mit einer Geschwindigkeit von 20°C/Stunde auf 58°C erwärmt. Bei Erreichen dieser Temperatur werden 0,15 Gewichtsteile C₁₅-Alkansulfonsäure zugegeben und das Gemisch 5 Stunden bei 58°C gerührt. Anschließend wird abgekühlt, das Polyvinylbutyral abfiltriert, mit Wasser neutral gewaschen, mit einer Mischung aus 750 Gewichtsteilen Wasser und 2,5 Gewichtsteilen 10 gew.-%iger Natronlauge 1 Stunde bei 60°C gerührt, filtriert und bei 40°C im Vakuum getrocknet. Das pulverförmige Polymerisat wird mit 29 Gew.-% (bezogen auf die Mischung) Triethylenglykol-bis-2-ethylbuttersäureester als Weichmacher und 0,01 Gew.-% Kaliumformiat (10 gew.-%ig in Wasser) vermischt und zu einer 0,76 mm starken Folie extrudiert. Von der bei 23°C und 50 % rel. Luftfeuchte klimatisierten Folie werden mit 3 mm starkem Floatglas 30 x 30 cm große Glasverbunde in einem Autoklaven bei 12 bar und 140°C hergestellt.

35

b) (erfindungsgemäß)

Die bei Versuch a) eingesetzte Polyvinylalkohollösung wird vor der Acetalisierung auf 90°C erhitzt, unter Rühren mit 7,5

Gewichtsteilen 10 gew.-%iger Natronlauge versetzt und 30 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Der Gehalt an Vinylacetateinheiten im Polyvinylalkohol sinkt durch diese Maßnahme auf 0,6 Gew.-%. Nach Abkühlen der Lösung auf 15°C werden wie unter a) beschrieben der Polyvinylalkohol mit Butyraldehyd umgesetzt, das Reaktionsgemisch aufgearbeitet, das Polymerisat zu einer Folie und die Folie zu einem Glasverbund verarbeitet.

Die nach Beispiel 1a) und b) erhaltenen Polyvinylbutyral-Polymerisate und die daraus hergestellten weichmacherhaltigen Folien bzw. Glasverbunde haben die in der Tabelle 1 zusammengefaßt wiedergegebenen Eigenschaften.

Tabelle 1

Beisp.	Polymerisat		Folie		Glasverbund
1					
	Viskosität ¹⁾	Gehalt an Vinylalkohol- heiten	Schmelz- index i_{10} ²⁾	Klebrig- keit ³⁾	Mittlere Bruchhöhe ⁴⁾
	(mPa·s)	(Gew.-%)	(g/10 Min.)	(sec)	(m)
a) Vergleich)	81	20,4	2,5	1800	6,3
b) (erfindungs- gemäß)	125	20,6	1,9	1400	7,1

- 1) Gemessen bei 23°C an einer bei Zimmertemperatur hergestellten 5 gew.-%igen ethanolischen Lösung nach DIN 53015.
- 2) Bestimmung nach DIN 53735 bei 150°C unter 10 kg Last.
- 3) Bestimmung nach EP-PS 0000699, Seite 5.
- 4) Falltest nach DIN 52306 mit einer 2,26 kg schweren Stahlkugel. Bei der mittleren Bruchhöhe werden 50 % der geprüften Scheiben durchschlagen.

Das Beispiel macht deutlich, daß eine Verminderung des Acetylgruppengehaltes im Polyvinylalkohol die Assoziation des Polymerisats fördert, und daß sich diese Assoziation auch nach der Acetalisierung durch eine höhere Lösungs- und Schmelzviskosität des Polyvinylbutyrals bemerkbar macht. Darüber hinaus resultiert bei dem erfindungsgemäß hergestellten Polymerisat des Beispiels 1b) eine Verminderung der Klebrigkeit.

10 Beispiel 2

In ähnlicher Weise wie in Beispiel 1 beschrieben wird ein Polyvinylalkohol mit dem Polymerisationsgrad P_n von ca. 1300 und einem Gehalt an Vinylacetateinheiten von 1,8 Gew.-% acetalisiert. Dabei wird der Polyvinylalkohol einmal im Originalzustand mit n-Butyraldehyd umgesetzt (Beispiel 2a, Vergleich) und einmal nach vollständiger Verseifung der Acetylgruppen (Beispiel 2b, erfindungsgemäß). Zu dieser Verseifung werden 1000 Gewichtsteile 10 gew.-%ige Polyvinylalkohollösung mit 10 Gewichtsteilen 10 gew.-%iger Natronlauge 30 Minuten bei 90°C gerührt. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur wird die verseifte Polyvinylalkohollösung 24 Stunden stehen gelassen und dann acetalisiert. Die Acetalisierung wird wie in Beispiel 1 beschrieben durchgeführt, jedoch mit folgenden Änderungen: Abwesenheit von Alkansulfonsäure, Menge an n-Butyraldehyd = 57 Gewichtsteile, Erwärmen mit einer Geschwindigkeit von 20°C/Stunde auf 60°C und 1 Stunde halten bei dieser Temperatur. Die Aufarbeitung der Polymerisate und die Herstellung von Folien erfolgt wie in Beispiel 1 beschrieben.

Die Polyvinylbutyral-Polymerisate bzw. die daraus hergestellten weichmacherhaltigen Folien haben die in der Tabelle 2 zusammengefaßt wiedergegebenen Eigenschaften.

Tabelle 2

Beisp. 2	Polymerisat	Folie		
	Gehalt an Vinylalkohol- einheiten (Gew.-%)	Schmelzindex 1)2) i_{10} 150°C (g/10 Min.)	i_{20} 80°C (mg/Std)	Reißfestigkeit (N/mm ²) ³⁾
a) Vergleich)	21,6	6,9	210	24,0
(b) (erfin- dungsgemäß)	21,8	3,4	50	26,5

- 1) Bestimmung nach DIN 53735 bei 150°C unter 10 kg Last.
- 2) Bestimmung des Ausstoßes in mg/Stunde unter 21,6 kg Last bei 80°C. Apparatur wie bei der i_{10} -Messung.
- 3) Bestimmung nach DIN 53455 nach Klimatisierung bei 23°C und 50 % relativer Luftfeuchte, Zuggeschwindigkeit 20 cm/Min., Einspannlänge 50 mm, Breite der Meßstreifen 15 mm.

Beispiel 3

In gleicher Weise wie in Beispiel 2 beschrieben werden bei einem Polyvinylalkohol mit einem Polymerisationsgrad P_n von ca. 1400 der Gehalt an Vinylacetateinheiten durch Nachverseifung von 1,6 auf 0,4 Gew.-% erniedrigt, der nachverseifte Polyvinylalkohol acetalisiert und dabei ein Polyvinylbutyral mit einem Gehalt an Vinylalkoholeinheiten von 19,8 Gew.-% erhalten. Eine bei Zimmertemperatur hergestellte 5 gew.-%ige Lösung dieses Polyvinylbutyralpolymerisats in Ethanol besitzt bei 23°C eine Viskosität von 140 mPa·s.

Folien aus diesem Polyvinylbutyral mit einem Gehalt von 29 Gew.-% Triethylenglykol-bis-heptansäureester als Weichmacher besitzen eine Reißfestigkeit von $27,5 \text{ N/mm}^2$ und einen Schmelzindex i_{10} bei 150°C von $2,8 \text{ g/10 Min.}$

5

Ein parallel dazu aus dem unbehandelten, d.h. nicht nachverseiften, Ausgangs-Polyvinylalkohol hergestelltes und vergleichsweise verarbeitetes Polyvinylbutyral ergibt folgende Werte:

- 10 Viskosität: $80 \text{ mPa}\cdot\text{s}$,
Reißfestigkeit: 26 N/mm^2 ,
Schmelzindex i_{10} bei 150°C : $4,4 \text{ g/10 Min.}$

Beispiel 4

15

a) (erfindungsgemäß)

- 1000 Gewichtsteile einer 10 gew.-%igen Lösung von Polyvinylalkohol mit einem Polymerisationsgrad P_n von ca. 1300
20 und einem Gehalt an Vinylacetateinheiten von 1,8 Gew.-% werden auf 90°C erhitzt und nach Zugabe von 9,3 Gewichtsteilen 10 gew.-%iger Natronlauge 30 Minuten bei 90°C gerührt. Anschließend wird die Lösung auf 16°C gekühlt, wobei die Abkühlungszeit zwischen 40°C und 16°C 20 Minuten be-
25 trägt, und mit 65 Gewichtsteilen konzentrierter Salzsäure versetzt. Zu dieser Mischung werden unter Rühren im Verlauf von 20 Minuten 57,6 Gewichtsteile n-Butyraldehyd kontinuierlich zugegeben. Eine Stunde nach Beendigung der Aldehyd-
zugabe wird der Ansatz unter Rühren in einer Stunde auf
30 50°C erwärmt und drei Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Nach der in Beispiel 1 beschriebenen Aufarbeitung wird ein pulverförmiges Polyvinylbutyral erhalten mit einem Gehalt von 21,6 Gew.-% Vinylalkoholeinheiten und 0,1 Gew.-% Vinylacetateinheiten. Das Polymerisat wird mit 29 Gew.-%
35 Triethylenglykol-bis-heptansäureester als Weichmacher und

0,015 Gew.-% Kaliumformiat (10 gew.-%ig in Wasser), bezogen auf das Gemisch, vermischt und zu einer 0,76 mm starken Folie extrudiert. Aus der Folie werden wie in Beispiel 1 beschrieben Glasverbunde hergestellt.

5

b) (Vergleich)

Beispiel 4 a) wird wiederholt, jedoch mit dem Unterschied, daß der als Ausgangsmaterial dienende Polyvinylalkohol ohne
10 Nachverseifung acetalisiert wird. Außerdem werden, im Gegensatz zum obigen Beispiel 4a), dem Acetalisierungsgemisch 0,15 Gewichtsteile Natriumdodecylbenzolsulfonat zugesetzt. Im übrigen unterscheiden sich die Acetalisierungsbedingungen nicht von dem Beispiel 4a). Es wird ein Polyvinylbuty-
15 ral mit einem Gehalt an Vinylalkoholeinheiten von 21,3 Gew.-% erhalten. Aus diesem Polyvinylbutyral werden Folien und Glasverbunde hergestellt, wie im Beispiel 4a) beschrieben.

20 Die nach Beispiel 4 a) und b) erhaltenen Polyvinylbutyralpolymerisate und die daraus hergestellten weichmacherhaltigen Folien bzw. Glasverbunde haben die in Tabelle 3 zusammengefaßt wiedergegebenen Eigenschaften.

Tabelle 3

Beisp.	Polymerisat	Folie				Glasverbund		
4								
	Viskosität ¹⁾	Schmelzindex		Reiß-	Festig-	Kleb-	Mittlere	
	(mPa·s)	i ₁₀ 150°C ²⁾	i ₂₀ 80°C ³⁾	festig-	keit/	rig-	Bruchhöhe	
		(g/10 Min.)	(mg/Std)	keit	100 %	keit	(m)	
					Dehng.	(sec)		
				(N/mm ²)	(N/mm ²)			
a) (erfin-								
dungsmaß)	90	4,0	80	25	2,6	1850	7,1	
b)								
(Vergleich)	72	6,1	360	24	2,1	3100	6,5	

1) Gemessen bei 23°C an einer bei Zimmertemperatur hergestellten 5 gew.-%igen ethanolischen Lösung nach DIN 53015.

2) Bestimmung nach DIN 53735 bei 150°C unter 10 kg Last.

3) Bestimmung des Ausstoßes in mg/Stunde unter 21,6 kg Last bei 80°C. Apparatur wie bei der i₁₀-Messung.

Die nach Beispiel 4 a) und b) hergestellten Glasverbunde sind völlig klar und transparent.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Polyvinylbutyral mit reduzierter Klebrigkeit und verbesserter Reißfestigkeit durch Acetalisierung von Polyvinylalkohol mit n-Butyraldehyd in wäßriger Phase in Gegenwart eines sauren Katalysators, dadurch gekennzeichnet, daß man assoziationsfähigen Polyvinylalkohol in assoziiertem Zustand acetalisiert.
5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyvinylalkohol weniger als 1 Gew.-% Vinylacetateinheiten enthält.
10
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Polyvinylalkohol mit mehr als 1 Gew.-% Vinylacetateinheiten in wäßriger Lösung unter Alkalizusatz bis zu einem Gehalt von weniger als 1 Gew.-% Vinylacetateinheiten verseift und den verseiften Polyvinylalkohol in der wäßrigen Lösung in assoziiertem Zustand acetalisiert.
15
20
4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der assoziationsfähige Polyvinylalkohol vor der Acetalisierung in den erforderlichen assoziierten Zustand gebracht wird, indem man seine wäßrige Lösung mindestens 10 Minuten auf einer niedrigen Temperatur hält.
25
5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Acetalisierung bei Temperaturen unterhalb von 20°C beginnt und die Temperatur im Verlauf der Reaktion auf über 40°C steigert.
30

- 5 6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das resultierende Polyvinylbutyral unter Acetalisierungsbedingungen einer Nachbehandlung bei 50 bis 70°C in Gegenwart von bis zu 1 Gew.-% einer emulgierend wirkenden organischen Sulfonsäure mit 8 bis 30 C-Atomen oder ihrer Salze unterzogen wird.
- 10 7. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das resultierende Polyvinylbutyral einen Restgehalt an Vinylalkoholeinheiten von 14 bis 28 Gew.-% aufweist.
- 11 8. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das resultierende Polyvinylbutyral eine Viskosität (gemessen nach DIN 53015 an einer 5 gew.-%igen Lösung in Ethanol bei 23°C) zwischen 10 und 200 mPa·s aufweist.
- 20 9. Polyvinylbutyral, hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 8.
- 25 10. Verwendung weichmacherhaltiger Polyvinylbutyralfolien, enthaltend Polyvinylbutyral nach Anspruch 9, zur Herstellung von Glasverbunden.
- 30 11. Glasverbunde, enthaltend weichmacherhaltige Polyvinylbutyralfolie nach Anspruch 10 als Verbundschicht.

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: 85109568.7

(51) Int. Cl.⁴: **C 08 F 8/28**

(22) Anmeldetag: 30.07.85

(30) Priorität: 10.08.84 DE 3429440

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.03.86 Patentblatt 86/12

(88) Veröffentlichungstag des später
veröffentlichten Recherchenberichts: 04.02.87

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT SE

(71) Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

(72) Erfinder: **Hermann, Hans Dieter, Dr.**
Am Dachsbau 7
D-6232 Bad Soden am Taunus(DE)

(72) Erfinder: **Hutten, Ulrich, Martin, Dr.**
Philipp-Kremer-Strasse 35
D-6233 Kefkheim (Taunus)(DE)

(72) Erfinder: **Fabian, Klaus**
Drosselweg 11
D-6239 Kriftel(DE)

(54) **Polyvinylbutyral mit reduzierter Klebrigkeit und verbesserter Reißfestigkeit.**

(57) Polyvinylbutyral mit reduzierter Klebrigkeit und verbesserter Reißfestigkeit, hergestellt durch Acetalisierung von assoziationsfähigem Polyvinylalkohol in assoziiertem Zustand mit n-Butyraldehyd in wäßriger Phase in Gegenwart eines sauren Katalysators. Verfahren zu seiner Herstellung aus höher verseiftem, assoziierten Polyvinylalkohol mit einem Gehalt an Vinylacetateinheiten von weniger als 1 Gew.-%, wobei man die Acetalisierung bevorzugt bei Temperaturen unterhalb von 20°C beginnt und die Temperatur im Verlauf der Reaktion auf über 40°C steigert. Verwendung zur Herstellung von weichmacherhaltigen thermoplastischen Polyvinylbutyralfolien und deren Einsatz als Verbundschicht in Glasverbunden.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0174479

Nummer der Anmeldung

EP 85 10 9568

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 91, Nr. 14, Oktober 1979, Seite 30, Nr. 108645g, Columbus, Ohio, US; & JP-A-79 52 195 (KANEBO, LTD.) 24.04.1979 * Zusammenfassung *	1-11	C 08 F 8/28
Y	FR-A-1 220 859 (HOECHST) * Zusammenfassung; Beispiel 1 *	1-11	
Y	EP-A-0 088 013 (SAINT-GOBAIN VITRAGE) * Ansprüche 1-14 *	1-11	
D, A	EP-A-0 000 699 (HOECHST) * Anspruch 1 *	1	
A	DE-A-1 545 141 (VEB CHEMISCHE WERKE BUNA) * Anspruch *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
			C 08 F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum des Recherche 18-11-1988	
		Rechercher PERMENTIER W.A.	
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.